

Image

71



## PATENT APPLICATION

### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In application of

Docket No: Q64917

Gilles CHRIQUI

Appln. No.: 09/881,702

Group Art Unit: 1714

Confirmation No.: 8603

Examiner: Callie E. SHOSHO

Filed: June 18, 2001

For: INSULATING COMPOSITION THAT IS RESISTANT TO OIL AND TO FIRE  
PROPAGATION, AND A METHOD OF PREPARING IT

### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The Examiner has not indicated receipt of the certified copy of the Priority Document FR0007791 filed August 15, 2001. Applicants have provided evidence of the filing of the certified copy of the Priority Document; however, the Examiner is unable to locate the Priority Document in the present application, as it apparently has been lost by the PTO.

Therefore, submitted herewith is another certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Brian W. Hannon  
Registration No. 32,778

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: *France 0007791*

Date: September 29, 2003





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 AOÛT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 7EG293

REMISE DES PIÈCES

Réservé à l'INPI

DATE

19 JUIN 2000

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0007791

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

19 JUIN 2000

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

102954/MB/ENR/TPM

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL

Département PI

Michelle BUFFIERE

30 avenue Kléber

75116 PARIS

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

**2 NATURE DE LA DEMANDE**

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

*Demande de brevet initiale*

N°

Date / /

*ou demande de certificat d'utilité initiale*

N°

Date / /

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date / /

**3 TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

COMPOSITION ISOLANTE RESISTANTE A L'HUILE ET A LA PROPAGATION DU FEU ET  
PROCÉDE DE MISE EN OEUVRE DE CELLE-CI

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ**

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

**5 DEMANDEUR**

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

ALCATEL

Prénoms

Forme juridique

Société Anonyme

N° SIREN

5 4 2 0 1 9 0 9 6

Code APE-NAF

Adresse

Rue

54, rue La Boétie

Code postal et ville

75008 PARIS

Pays

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>19 JUIN 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0007791</b>		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		102954/MB/ENR/TPM	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		BUFFIERE	
Prénom		Michelle	
Cabinet ou Société		Compagnie Financière Alcatel	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 8182	
Adresse	Rue	30 Avenue Kléber	
	Code postal et ville	75116	PARIS
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE</b> <del>XXXXXXXXXX</del> <b>DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		Michelle BUFFIERE / LC 40 B 	
		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W 7260895

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>		102954/MB/ENR/TPM	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0007791	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION ISOLANTE RESISTANTE A L'HUILE ET A LA PROPAGATION DU FEU ET PROCEDE DE MISE EN OEUVRE DE CELLE-CI			
LE(S) DEMANDEUR(S) :  Société anonyme <b>ALCATEL</b>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHRIQUI	
Prénoms		Gilles	
Adresse	Rue	170 avenue Jean Jaurès	
	Code postal et ville	69353	LYON CEDEX, FRANCE
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		ALCATEL CABLE FRANCE	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) <del>XX</del> <del>XX</del> DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		19 juin 2000 Michelle BUFFIERE  	

**Composition isolante résistante à l'huile et à la propagation du feu  
et procédé de mise en œuvre de celle-ci**

La présente invention concerne les compositions isolantes, qui sont résistantes à l'huile et à la propagation du feu, sont extrudables et réticulables et  
5 sont destinées en particulier à l'industrie des câbles. Elle concerne également les procédés de mise en œuvre et notamment de réticulation de telles compositions.

Les compositions visées par l'invention sont plus précisément celles qui satisfont la norme d'harmonisation européenne CENELEC HD22.1 S 3, catégories EM2 et EM7, et autres normes ou spécifications équivalentes relatives à la  
10 résistance à l'huile et aux flammes et conviennent au revêtement d'isolation ou de gainage de conducteurs électriques relativement souples, plus particulièrement pour les câbles d'équipement et d'intégrateur.

Le document FR-A-2419957 divulgue une composition polymérique résistante à l'huile et au feu, qui comporte un copolymère d'éthylène-acétate de  
15 vinyle (EVA), un polyéthylène chloré (CPE) et de l'alumine hydratée. Cette composition contient de 10 à 50 parties de CPE et de 70 à 300 parties d'alumine hydratée, pour 100 parties en poids d'EVA, ce copolymère d'EVA contenant de 20 à 90% en poids d'acétate de vinyle (VA). Elle comporte en outre un agent d'accrochage du type silane, ne devant pas gêner la réticulation de la composition  
20 ni se dégrader pendant la transformation de celle-ci. Cette composition est réticulée par voie chimique ou par irradiation. Elle comporte à cet effet un peroxyde de réticulation.

Pour la mise en œuvre de la composition, ce document enseigne de mélanger intensivement les différents constituants entre eux, à l'exclusion de l'agent  
25 de réticulation, en portant la température à environ 121°C. La température est ensuite abaissée au dessous de 113°C environ et le peroxyde est alors ajouté, en continuant de mélanger jusqu'à ce que la composition soit uniforme. Cette composition est alors transformée, puis extrudée sur un fil et réticulée en tube vapeur ou en autoclave.

30 Le fil ainsi isolé est relativement rigide, notamment du fait de la présence d'EVA utilisé en combinaison avec le CPE et l'alumine hydratée, pour l'obtention



des propriétés requises de la composition extrudée et réticulée. De plus, la mise en œuvre de cette composition est longue et son mode de réticulation coûteux et peu commode.

5 D'autres compositions connues, qui sont isolantes et résistantes à l'huile et à la propagation de la flamme, sont à base de polyoléfines chlorées, plus particulièrement de CPE, qui sont greffées silane pour leur réticulation.

Ainsi, les documents JP-A-57008203 et FR-A-2618152 divulguent un procédé de greffage d'une polyoléfine chlorée, en particulier de CPE, par un amino-silane, pour sa réticulation à l'air ou au contact d'eau en présence d'un  
10 catalyseur de condensation / hydrolyse des silanols.

Pour le greffage silane du CPE dans des conditions satisfaisantes, le document FR-A-2618152 divulgue en outre de réaliser ce greffage en présence d'un accepteur d'acide à une température comprise entre 150 et 200°C. Cet accepteur d'acide est choisi parmi les sels basiques de métaux lourds, tels que de  
15 plomb, de baryum et de cadmium.

Selon ce même document FR-A-2618152, le procédé de greffage silane et de réticulation du CPE peut se dérouler en une ou deux phases. Dans le procédé une phase, on mélange les agents liquides tels que l' amino-silane et le catalyseur, puis on ajoute ce mélange liquide aux autres constituants, notamment le CPE et  
20 l'accepteur d'acide, dans un mélangeur à poudre pour l'obtention d'un mélange homogène alors chargé dans la trémie d'une extrudeuse classique. Dans le procédé en deux phases, on stocke les ingrédients sous forme de deux constituants séparés, à savoir d'une part le CPE greffé amino-silane et d'autre part le catalyseur. Au moment de la réticulation, le catalyseur mélangé à du CPE, qui est  
25 de même nature que le CPE greffé mais non modifié par le greffage, est ajouté au CPE greffé, dans les mêmes conditions que pour la mise en œuvre du procédé en une phase.

Les performances de ces compositions à base de CPE greffé silane sont  
30 souvent insuffisantes. En outre, l'industrialisation du procédé de mise en œuvre est

difficile et délicate. Notamment, le procédé de mise en œuvre en une phase donne lieu à des encrassements fréquents de l'extrudeuse, alors que le procédé en deux phases conduit à une possible réticulation partielle du CPE greffé pendant le stockage de celui-ci. Par ailleurs, la composition finale réticulée est relativement onéreuse.

La présente invention a pour but l'obtention d'une formulation des compositions réticulables comportant une polyoléfine chlorée, qui évite les inconvénients de compositions connues précitées.

Elle a pour objet une composition isolante, résistante à l'huile et à la propagation du feu, extrudable et réticulable, comportant une polyoléfine chlorée et un amino-silane de réticulation, caractérisée en ce qu'elle comporte un mélange de base comprenant ladite polyoléfine chlorée et, pour 100 parties en poids de celle-ci, de 100 à 250 parties en poids d'une charge minérale contenant de l'humidité et un agent de traitement de ladite charge par réaction avec l'humidité contenue dans celle-ci, et ledit amino-silane.

De manière avantageuse, la composition contient en poids 1,4 à 1,7 fois plus de charge que de polyoléfine chlorée.

L'agent de traitement de la charge est choisi pour réagir avec l'humidité contenue dans celle-ci, en la rendant moins hydrophile et permettant ainsi d'améliorer les performances mécaniques de la composition. Cet agent de traitement est en particulier un composé silane hydrolysable, qui est neutre ou très peu réactif avec la polyoléfine chlorée pour ne pas ou que très faiblement la réticuler. Il représente de 0,5 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de ladite charge.

La charge est de préférence à base de craie, ou peut être à base d'alumine hydratée. Elle comporte très avantageusement en outre un composé d'antimoine, en particulier un oxyde d'antimoine de formule  $Sb_2O_3$ , qui donne un effet ignifugeant renforcé à la charge associée à la polyoléfine chlorée, conjointement à des propriétés mécaniques également renforcées de la composition réticulée

finale. La quantité de ce composé d'antimoine représente de 2 à 10% du poids total de ladite charge.

Pour la mise en œuvre de la composition, la polyoléfine chlorée, ladite charge, ledit agent de traitement de la charge et d'autres additifs courants, tels que  
5 notamment plastifiants, lubrifiants, antioxydants et agents de résistance aux radiations UV, sont mélangés dans un mélangeur interne ou un mélangeur continu, tout en chauffant l'ensemble, pour l'obtention d'un mélange de base homogène. La température de ce mélange de base rendu homogène atteint 130°C. Le mélange de base ainsi obtenu est alors déchargé et transformé par  
10 passage sur un cylindre froid, découpe et granulation, pour être stocké jusqu'à son utilisation, c'est-à-dire son extrusion sur un câble et sa réticulation résultante. Cette extrusion se fait sur une extrudeuse classique, avec un profil de température de 90°C à 145°C, en ajoutant un amino-silane et un catalyseur de condensation de silanols au mélange de base, directement dans la trémie de l'extrudeuse.

15 Cet amino-silane réagit directement avec la polyoléfine chlorée, sans être nullement désactivé par la charge dont la teneur en humidité est très faible dans le mélange de base, pour son greffage sur ladite polyoléfine chlorée sans dégagement résultant d'acide chlorhydrique, puis la réticulation à l'air de la composition extrudée.

20 La quantité d'amino-silane ajouté est de 0,8 à 4 parties en poids pour 100 parties dudit mélange de base. Le catalyseur de condensation des silanols, en particulier un sel d'étain, représente 0,01 à 0,1 partie en poids pour 100 parties dudit mélange de base.

Cet ajout de l'amino-silane et du catalyseur au mélange de base se fait en  
25 utilisant un mélange-maître constitué par un composé polymérique auxiliaire, qui contient ces constituants initialement liquides mais reste pour autant sous forme solide. Un tel composé polymérique auxiliaire est aisé à mélanger uniformément avec ledit mélange de base, pour ainsi permettre la diffusion uniforme de l'amino-silane et du catalyseur dans le mélange de base et le greffage homogène dans  
30 l'extrudeuse, puis la réticulation à l'air de la polyoléfine chlorée. Ce polymère

polymérique auxiliaire est notamment un polymère poreux ou gonflant ou un encapsulat, ayant une grande capacité d'absorption / adsorption de silane. C'est par exemple un polyéthylène poreux ne réagissant pas ou très peu avec l'aminosilane et contenant au moins son propre poids de celui-ci.

5           En variante, cet ajout de l'aminosilane et du catalyseur se fait par injection de ces constituants liquides dans la trémie de l'extrudeuse, sur le mélange maître auquel est alors ajouté un polymère auxiliaire à pouvoir d'absorption quasi instantanée des constituants liquides injectés. Un tel polymère auxiliaire est par exemple un polymère poreux dit fini, qui se présente sous forme de granulés mais  
10 est ensuite traité mécaniquement pour accroître suffisamment sa vitesse d'adsorption de constituants liquides mis à son contact, ou un polymère poreux dit non fini tel que celui connu sous la dénomination Spherilene. Il retient les liquides injectés directement dans la trémie de l'extrudeuse pour venir les diffuser uniformément dans le mélange de base et la polyoléfine chlorée dudit mélange de  
15 base, puis le greffage homogène de ladite polyoléfine chlorée dans l'extrudeuse puis sa réticulation à l'air.

La composition et sa mise en œuvre selon la présente invention offrent de nombreux avantages, notamment :

- la formulation sous forme de mélange de base est simple et rapide ;
- 20   • la composition est de coût moindre du fait de la charge importante qu'elle contient ;
- l'extrusion est faite sur une extrudeuse classique ;
- les câbles munis d'une isolation ou d'un gainage réalisé en cette composition sont plus légers, souples et plus économiques, tout en ayant  
25 une résistance à l'huile et au feu satisfaisant les exigences de normes particulièrement sévères.

Des tests effectués ont permis de mettre en évidence les propriétés de la composition conforme à l'invention :

- résistance à la rupture : 11 MPa
- 30   - allongement à la rupture : 390 %

- fluage à chaud à 200°C / sous contrainte de 0,2 MPa / 15mn :
  - . allongement sous-contrainte : 35 %
  - . rémanence après contrainte : 5 %
- résistance à l'huile minérale IRM 902 / 24 heures / 100°C
  - . variation de l'allongement à la rupture : -20 %
  - . variation de l'allongement à la rupture :  $\cong 0$  %
- vieillissement en étuve 7 jours / 120°C :
  - . variation de la résistance à la rupture : -15 %
  - . variation d'allongement à la rupture : +15 %

**Revendications :**

1. Composition isolante, résistante à l'huile et à la propagation du feu, extrudable et réticulable, comportant une polyoléfine chlorée et un amino-silane de réticulation, caractérisée en ce qu'elle comporte un mélange de base  
5 comprenant ladite polyoléfine chlorée et, pour 100 parties en poids de celle-ci, de 100 à 250 parties en poids d'une charge minérale contenant de l'humidité et un agent de traitement de ladite charge par réaction avec l'humidité contenue dans celle-ci, et ledit amino-silane.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit  
10 agent de traitement de ladite charge est un composé silane, sensiblement neutre vis-à-vis de ladite polyoléfine chlorée.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comporte de 0,5 à 5 parties en poids dudit agent de traitement pour 100 parties en poids de ladite charge..

15 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite charge est à base de craie

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite charge comporte un composé d'antimoine, à raison de 2 à 10% du poids total de ladite charge.

20 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comporte un composé polymérique auxiliaire de rétention temporaire et diffusion d'au moins ledit amino-silane dans ladite composition.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit composé polymérique auxiliaire est choisi parmi les polymères aptes à contenir a u  
25 moins ledit amino-silane tout en restant sous forme solide et ceux aptes à adsorber quasi-instantanément au moins ledit amino-silane.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte 1,4 à 1,7 fois plus de ladite charge que de polyoléfine chlorée, en poids.

**9.** Procédé de mise en œuvre de la composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger ensemble, tout en chauffant, ladite polyoléfine chlorée, ladite charge et ledit agent de traitement, pour l'obtention dudit mélange de base rendu homogène et alors transformé, et à  
5 ajouter ledit amino-silane au mélange de base transformé, lors de l'extrusion de celui-ci.

**10.** Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit mélange de base est réalisé à une température atteignant 130°C environ.

**11.** Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce qu'il  
10 consiste à mélanger ledit mélange de base transformé et un composé polymérique auxiliaire solide contenant ledit amino-silane, dans une trémie d'extrudeuse.

**12.** Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce qu'il consiste à injecter ledit amino-silane sur ledit mélange de base transformé auquel est ajouté un composé polymérique auxiliaire adsorbant quasi-instantanément  
15 ledit amino-silane injecté, dans une trémie d'extrudeuse.

**13.** Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que l'extrusion de ladite composition est faite à une température de 90 à 145°C.

